7

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. E. GRIMAUX,

AGRÉGÉ DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,
PROFESSEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE ET A L'INSTITUT AGRONOMIQUE, ETC.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1891

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16

7

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. E. GRIMAUX,

AGRÉGÉ DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,
PROFESSEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE ET A L'INSTITUT AGRONOMIQUE, ETC.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1891

INDEX.

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Édouard GRIMAUX.

Deux idées premières ont guidé les recherches de Chimie dont je me suis occupé depuis vingt-huit ans : d'une part, j'ai cherché à déterminer par voie synthétique la constitution des corps organiques; de l'autre, à montrer que des groupements de corps, pour ainsi dire isolés dans la science, comme les dérivés uriques, appartiennent à des fonctions dont il est possible d'obtenir des termes analogues par les procédés de laboratoire.

C'est dans cet ordre d'idées que j'ai commencé par étudier les composés du groupe benzénique et obtenu, le premier, un glycol et une glycérine aromatiques, que j'ai réalisé de nombreuses synthèses, celle du cinnamate de benzyle, de l'acide citrique, de tous les dérivés uriques (alloxane, allantoïne, etc.) d'un sucre fermentescible, la transformation de la morphine en codéine et en bases nouvelles, etc., que j'ai obtenu, par voie synthétique, des uréides nouvelles, constituées comme les dérivés uriques, des colloides azotés présentant les caractères principaux de coagulation des albuminoïdes et formant de véritables albuminoïdes élémentaires. L'étude de ces colloïdes azotés m'a amené à des recherches sur les corps colloïdaux, organiques ou minéraux, dont les réactions m'ont permis d'établir une théorie de la coagulation et de compléter l'œuvre de Graham.

Ces divers travaux peuvent être classés de la façon suivante :

A. *Recherches sur la série aromatique.*

B. *Recherches synthétiques sur la série urique.*

C. *Recherches sur les acétones chlorées et la synthèse de l'acide citrique.*

D. *Recherches sur les alcaloïdes (synthèse de la codéine, etc.).*

E. *Recherches sur les substances colloïdales et la synthèse des albuminoïdes.*

F. *Synthèse de la dextrine et d'un sucre fermentescible.*

G. *Sur les isoméries dans la série aromatique au point de vue de la production des matières colorantes.*

H. *Mémoires divers de Chimie organique.*

Publications et Ouvrages divers.

A. — RECHERCHES SUR LA SÉRIE AROMATIQUE.

I. — ACIDE GALLIQUE.

1. Sur le gallate mono-éthylique (éther gallique) (*Bulletin de la Société chimique*, t. II, p. 94; 1864). — **2. Dérivés bromés de l'acide gallique** (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 976; 1867. *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 479; 1867). — **3. Sur les formules rationnelles des principes des lichens** (*Bulletin de la Société chimique*, t. III, p. 410; 1865).

Lorsque, en 1863, j'ai commencé à me livrer aux travaux de laboratoire, les formules typiques de Gerhardt, et bientôt les formules de constitution basées sur la valence du carbone, ouvraient une voie nouvelle à la chimie organique. C'est surtout vers la série aromatique que se dirigèrent les recherches des chimistes. Mon premier travail a été entrepris dans l'intention de déterminer la basicité de l'acide gallique, que l'on considérait à tort comme polybasique. MM. Wurtz et Friedel venaient, dans leur étude sur l'acide lactique, de distinguer

la basicité de l'atomicité, c'est-à-dire de distinguer dans l'acide lactique son caractère acide et son caractère alcoolique. En préparant l'éther gallique mono-éthylique et en montrant que cet éther parfaitement neutre ne décompose pas les carbonates, j'ai fait voir que l'acide gallique est monobasique et tétratomique. J'ai complété cette démonstration en préparant les dérivés bromés de l'acide gallique, qui, par l'action du brome en excès, ne fournit qu'un dérivé dibromé, provenant du remplacement des deux seuls atomes d'hydrogène existant dans le radical phénique de l'acide gallique. La formule de constitution de l'acide gallique a donc été établie dès cette époque, et l'éther gallique que j'avais ainsi préparé a été, depuis, la matière première de substances colorantes, analogues à la gallo-cyanine.

En comparant les réactions de l'acide orsellique et de l'acide gallique, qui, l'un et l'autre, donnent de l'acide carbonique et un phénol en se dédoublant, j'ai, de même, établi que l'acide orsellique, considéré jusqu'alors comme dibasique et triatomique, ne pouvait être que monobasique et triatomique, ce qui m'a permis d'établir cette loi de la basicité des acides :

Toutes les fois qu'un corps neutre fixe les éléments de l'acide carbonique, il donne un acide dont la basicité est égale à 1, *et l'atomicité égale à celle du corps neutre, plus* 1.

II. — DÉRIVÉS DU TOLUÈNE ET DU XYLÈNE.

4. Sur les dérivés chlorés et bromés du toluène (*Bulletin de la Société chimique*, t. V, p. 347; 1866). — **5. Sur le chlorure de benzyle et ses dérivés** (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIII, p. 218; 1866. *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 105; 1867). — **6. Sur le bromure de benzyle** (*Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 108; 1867). — **7. Sur les dérivés chlorés du xylène** (*Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 233; 1867). (Les recherches décrites dans ces quatre Notes ont été faites en collaboration avec M. Ch. Lauth.) — **7 *bis*. Sur les dérivés nitrés des éthers benzyliques** (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 211; 1867).

La théorie de M. Kékulé sur le noyau de la benzine et les chaînes latérales qui viennent s'y fixer, donna l'explication de quelques faits

observés dans les réactions des homologues de la benzine, suivant que ces réactions ont lieu dans le noyau de la benzine ou dans les chaînes latérales. Nous nous sommes occupés alors, M. Lauth et moi, d'étudier à ce point de vue l'action du brome sur le toluène ; nous avons vu que le toluène bromé, décrit par Fittig, ainsi que le toluène bibromé, obtenus à froid par l'action du brome sur le toluène, retiennent leur brome énergiquement et possèdent une stabilité comparable à celle des dérivés bromés de la benzine ; de même le toluène bichloré, préparé suivant les indications de M. Beilstein, est extrêmement stable et ne nous a pas fourni, par l'action des alcalis, de l'hydrure de benzoïle, comme l'avait cru cet éminent chimiste, qui, probablement, avait eu de petites quantités de l'isomère substitué dans la chaîne latérale.

La stabilité de ces dérivés bromés et chlorés prouvait donc que l'élément halogène était substitué dans le noyau benzine. Nous avons en même temps fait voir que le brome, en agissant sur la vapeur de toluène bouillant, donne naissance à un toluène monobromé réagissant comme un éther de la série grasse et constituant l'éther bromhydrique de l'alcool benzylique.

Nous avons été amenés ainsi à indiquer un procédé pratique de préparation du chlorure de benzyle $C^6H^5\text{-}CH^2Cl$, procédé qui est depuis lors employé dans l'industrie. L'examen des propriétés et des transformations du chlorure de benzyle nous a montré que l'on peut facilement le transformer en hydrure de benzoïle par l'ébullition avec une solution d'azotate de plomb, et en acide benzoïque par l'action de l'acide azotique étendu. C'est en suivant nos indications que l'on est parvenu à fabriquer en grand l'essence d'amandes amères usitée dans la parfumerie et dans l'obtention du vert malachite, et l'acide benzoïque nécessaire à la production du bleu d'aniline.

De plus, le procédé qui permet de transformer le chlorure de benzyle en hydrure de benzoïle, au moyen de l'azotate de plomb, est un procédé général, à l'aide duquel on obtient les aldéhydes aromatiques avec les dérivés chlorés des hydrocarbures.

J'ai trouvé depuis qu'on peut obtenir plus avantageusement les aldéhydes aromatiques en remplaçant l'azotate de plomb par l'azotate de cuivre.

Dans la même Note, on a décrit d'autres dérivés du chlorure de benzyle, le phénate de benzyle, entre autres, et fait voir que ce chlorure transforme la rosaniline en un dérivé benzylé de couleur violette. Nos recherches sur ce point ont amené l'emploi du chlorure de benzyle dans l'industrie des matières colorantes dérivées du goudron de houille.

Des recherches analogues entreprises sur le xylène, l'obtention de dérivés chlorés dans la chaîne latérale, la transformation du xylène monochloré en aldéhyde toluique ont confirmé la différence d'action des halogènes sur les hydrocarbures aromatiques, suivant que l'action a lieu à froid ou à chaud.

Les dérivés chlorés et bromés des hydrocarbures aromatiques substitués dans les chaînes latérales fonctionnent comme des éthers de la série grasse, et l'alcool benzylique, comme on le sait, s'oxyde comme l'alcool méthylique. J'ai essayé d'obtenir des dérivés mixtes substitués tout à la fois dans le radical de la benzine et dans la chaîne latérale; c'est dans cette intention qu'ont été préparés le chlorure de benzyle nitré $C^6H^4(AzO^2)$-CH^2Cl, l'acétate de benzyle nitré, $C^6H^4(AzO^2)CH^2(C^2H^3O^2)$, et l'alcool nitrobenzylique $C^6H^4(A_3O^2)CH^2OH$.

III. — SUR LES GLYCOLS ET LES GLYCÉRINES AROMATIQUES.

8. **Sur un glycol aromatique** (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1363; 1870). *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 133; 1870). — **9. Sur les glycols aromatiques** (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 331; 1872). — **10. Dérivés du chlorure de tolylène** (*Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 193; 1871). — **11. Action du brome sur l'éthylbenzine** (*Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 385; 1873). — **12. Sur l'aldéhyde téréphtalique** (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIII, p. 825; 1876. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVI, p. 337; 1876). — **13. Sur une glycérine de la série aromatique** (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 1598; 1873. *Bulletin de la Société chimique*, t. LXX, p. 118; 1873).

Plusieurs chimistes avaient cherché en vain à obtenir un glycol de la série aromatique. Le procédé général donné par M. Wurtz, et qui consiste à fixer le brome sur les hydrocarbures diatomiques, n'était

pas applicable dans cette série, où l'on ne connaît que deux hydrocarbures non saturés, le cinnamène et le stilbène. J'ai donc cherché à obtenir par substitution dans les hydrocarbures aromatiques des dérivés dichlorés ou dibromés se comportant comme le chlorure ou le bromure d'éthylène. J'y suis parvenu en traitant à l'ébullition le xylène par le chlore ou le brome. Les produits de substitution ainsi préparés se comportent comme de véritables éthers de glycols :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2Br\\CH^2Br\end{matrix}\right. .$$

En effet, saponifiés par l'eau, ils fournissent le glycol tolylénique parfaitement cristallisé, et par double décomposition avec les sels ils donnent des éthers; dans ce travail, on a décrit l'éther dichlorhydrique (xylène dichloré), l'éther dibromhydrique (xylène dibromé), l'éther iodhydrique, l'éther diacétique, l'éther benzoïque.

Il est à remarquer que ce glycol aromatique est un glycol normal, comme le glycol éthylénique de M. Wurtz; soumis à l'oxydation, il fournit de l'acide térèphtalique.

Le glycol tolylénique offre un caractère spécial, c'est la facilité avec laquelle il se transforme en ses éthers haloïdes. Il suffit de le distiller avec de l'acide chlorhydrique ordinaire pour le convertir en chlorure de tolylène; la réaction est la même avec l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique.

Cette transformation est comparable à celle de l'hydrate de plomb en chlorure de plomb; elle apporte une nouvelle preuve à l'appui de l'opinion si brillamment soutenue par M. Wurtz, qui a considéré les glycols et leurs dérivés comme établissant un lien entre la chimie organique et la chimie minérale.

Il ressort en outre : 1° que le chlore ou le brome, en se substituant par deux atomes dans les chaînes latérales des hydrocarbures aromatiques, ne se placent pas dans le même groupe hydrocarboné ; 2° que les fonctions chimiques des hydrocarbures de la série grasse se retrouvent toutes dans les chaînes latérales des dérivés de la benzine.

Le glycol tolylénique est le premier glycol aromatique qui ait été isolé, et le second glycol normal biprimaire connu ; j'ai de plus réussi à transformer la benzoïne en hydrobenzoïne par l'amalgame de

sodium, et fait voir que l'hydrobenzoïne est un glycol aromatique bisecondaire [1].

Au glycol tolylénique biprimaire devait correspondre un corps deux fois aldéhyde; on ne connaissait jusqu'alors qu'une seule dialdéhyde, le glyoxal. En soumettant l'éther dichlorhydrique du glycol tolylénique à l'action de l'azotate de plomb, j'ai obtenu la dialdéhyde correspondante ou aldéhyde téréphtalique.

Par la préparation du glycol tolylénique, il avait été démontré que les atomes de chlore ou de brome substitués dans les chaînes latérales à deux atomes de carbone s'unissent à des atomes de carbone différents, en donnant des dérivés symétriques

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2Br \\ CH^2Br \end{matrix}\right. ;$$

il était intéressant de savoir si le phénomène se passerait dans le même sens avec un hydrocarbure à chaîne longue, comme l'éthylbenzine $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^3$. L'expérience a fait voir qu'il se forme du bromure de cinnamène $C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$ et que, par suite, chaque atome de brome se fixe à un atome de carbone différent.

Ce mode d'obtention du bromure de cinnamène est le plus avantageux, car il fournit un rendement théorique.

Enfin, il y avait lieu de poursuivre, dans la série aromatique, l'étude des dérivés des chaînes latérales et d'établir la possibilité pour les hydrocarbures aromatiques de fournir toutes les fonctions des corps de la série grasse; c'est ce qui m'a amené à essayer d'isoler un alcool triatomique, une glycérine de la série aromatique; j'y suis parvenu en partant de la styrone.

La styrone $C^9H^{10}O$, pouvant être considérée comme de l'alcool phénylallylique, devait fixer deux atomes de brome pour donner une dibromhydrine de glycérine, par une réaction analogue à celle de l'alcool allylique, qui a permis à M. Wurtz de passer de la série allylique à la glycérine.

(1) C'est après la découverte des glycols aromatiques que l'Académie des Sciences m'a donné une première récompense en me décernant, en 1872, une portion du prix Jecker.

En effet, la styrone s'unit directement au brome et le produit, se comportant comme une dibromhydrine, fournit, par saponification, une glycérine aromatique

$$\begin{array}{l} CH(C^6H^5)-OH, \\ | \\ CH-OH, \\ | \\ CH^2-OH, \end{array}$$

qui a reçu le nom de *stycérine*, pour rappeler son origine et sa fonction.

On a isolé et décrit les éthers dibromhydrique et tribromhydrique, l'éther chlorhydrodibromhydrique, tous cristallisés ; l'éther triacétique et la glycérine elle-même sont des corps sirupeux, incristallisables.

Ce travail a complété en même temps l'histoire de la styrone et mis hors de doute sa constitution et sa fonction d'alcool aromatique non saturé.

Les recherches sur le glycol et la glycérine aromatique ont été le point de départ de la production de nouveaux glycols de la série; ainsi les isomères du glycol tolylénique ou paraxylénique, dérivés du métaxylène et de l'orthoxylène, ont été obtenus dans mon laboratoire par M. Colson au moyen des méthodes que j'avais fait connaître.

IV. — MÉMOIRES DIVERS SUR LA SÉRIE AROMATIQUE.

14. Sur quelques dérivés du tétrachlorure de naphtaline (*Comptes rendus*, t. LXXV, p. 351 ; 1872. *Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 205 ; 1872). — **15. Nouveaux dérivés du tétrachlorure de naphtaline** (*Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 575 ; 1873. *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 396 ; 1873).

Ce travail a été entrepris dans l'intention d'apporter des notions nouvelles à l'étude des dérivés d'addition de la série aromatique et de décider si le tétrachlorure de naphtaline $C^{10}H^8Cl^4$ pouvait être considéré comme l'éther d'un alcool tétratomique.

En le chauffant à 100° avec un grand excès d'eau, on obtient un corps cristallisé, résultant du remplacement de deux atomes de chlore par deux groupes *oxhydriles*, se comportant comme un véritable

glycol $C^{10}H^8Cl^2(OH)^2$. En effet, par l'action des chlorures d'acides, il donne des éthers à deux radicaux acides : on a ainsi isolé et analysé l'éther dibenzoïque et l'éther diacétique.

Traité par l'acide chlorhydrique ou bromhydrique, il ne fournit pas d'éthers haloïdes, mais subit une transformation inattendue : il perd les éléments de l'eau et de l'acide chlorhydrique et se convertit en naphtol chloré $C^{10}H^6Cl, OH$, revenant ainsi au type $C^{10}X^8$ de la naphtaline.

Il y a lieu d'admettre qu'il se forme d'abord une monochlorhydrine $C^{10}H^8Cl^2\langle{}^{Cl}_{OH}$, qui perd ensuite les éléments de 2^{mol} d'acide chlorhydrique.

Cette production de naphtol chloré explique une réaction restée obscure et même contestée : la production du phénol, observée par M. Church, au moyen des dérivés chlorés de la benzine.

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, le glycol $C^{10}H^8Cl^2\langle{}^{OH}_{OH}$ ne remplace pas simplement son chlore par de l'hydrogène, mais il perd tout son chlore et les éléments de 1^{mol} d'eau pour se transformer intégralement en naphtol α, $C^{10}H^7OH$.

Chauffé à 150° avec de l'eau, il ne donne pas, comme on pourrait s'y attendre, un alcool tétratomique, mais il perd simplement de l'acide chlorhydrique pour fournir l'oxynaphtol $C^{10}H^8O^2$. Enfin, par l'oxydation, il se convertit en acide phtalique.

Tous ces faits montrent que les produits d'addition de la naphtaline sont peu stables et qu'ils tendent tous à revenir au groupement primordial de la naphtaline, au type $C^{10}X^8$.

15. Sur le cinnamate de benzyle (*Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1049; 1868. *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 123; 1869).

Ce travail a permis d'élucider un point controversé de la science. M. Fremy avait retiré du baume de Pérou un corps cristallisé, la métacinnaméine et un isomère huileux, la cinnaméine. La première avait été à tort identifiée avec la styracine. En préparant le cinnamate de

benzyle par l'action du chlorure de benzyle et le cinnamate de sodium, j'ai réalisé la synthèse de la métacinnaméine de M. Fremy. Quant à la cinnaméine, ce n'est autre que de la métacinnaméine qu'une petite quantité de corps étrangers empêche de cristalliser.

16. Sur l'essence de sassafras (en commun avec M. J. Ruotte) (*Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 928; 1869. *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 462; 1869).

Ce travail a fixé la formule de l'essence de sassafras, indiqué ses principales réactions et fait connaître un dérivé bromé, bien cristallisé.

17. Sur le nitrile salicylique (*Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 25; 1870).

La constitution de ce corps, obtenu en 1859 par M. Limpricht, n'était pas connue. Dans ce travail, on a pu montrer que le produit de déshydratation de la salicylamide est le polymère d'un nitrile oxygéné dérivant d'un acide diatomique, et l'on a attiré l'attention sur cette nouvelle classe de corps. On a fait voir que, pour les acides-alcools (acide lactique, acide formobenzoïlique), les nitriles oxygénés sont identiques avec les combinaisons d'acide cyanhydrique et d'aldéhydes, décrites par M. Winckler et par MM. Simpson et A. Gautier. Ces nitriles, peu stables, se dédoublent par la distillation; ainsi l'action de la chaleur sur le lactate d'ammonium fournit de l'aldéhyde et de l'acide cyanhydrique.

Dans le même travail se trouve décrit un nouveau corps de la série aromatique, la méthosalicylamide.

18. Dérivés bromés du phénate d'éthyle (*Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 7; 1871).

Description du dérivé monobromé et du dérivé dibromé de l'éther éthylphénylique.

19. Sur un nouveau dérivé aromatique (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXIX, p. 529; 1878).

En faisant réagir le sodium sur un mélange de benzine bromée et

d'acétochlorhydrine de méthylène, on obtient un nouveau corps $C^{14}H^{10}O$ cristallisé, fusible à 83°.

B. — RECHERCHES SYNTHÉTIQUES SUR LA SÉRIE URIQUE.

---

20. Synthèse de l'oxalylurée (acide parahanique) (*Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 1548; 1878. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXI, p. 107; 1874). — **21. Sur le cyanurate d'oxaméthane** (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 354; 1874. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXI, p. 153; 1874). — **22. Sur les uréides de l'acide pyruvique et de ses dérivés bromés** (*Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 526; 1874). — **23. Sur les uréides pyruviques; synthèse de l'acide parahanique** (*Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 1478; 1874). — **24. Sur les uréides de l'acide pyruvique; synthèse d'un homologue de l'allantoïne** (*Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 1504; 1874). — **25. Uréides pyruviques condensées** (*Comptes rendus*, t. LXXX, p. 53; 1875). — **26. Recherches sur les uréides de l'acide pyruvique** (*Bulletin de la Société chimique*, 1875, t. XXXIII, p. 49; 1875). — **27. Recherches sur le groupe urique (uréides maliques)** (*Comptes rendus*, t. LXXX, p. 828; 1875). — **28. Dérivés des uréides maliques** (*Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 325; 1875). — **29. Recherches synthétiques sur le groupe urique (uréides maliques)** (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXIV, p. 337; 1875). — **30. Action de l'urée sur l'acide phtalique anhydre** (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 241; 1876). — **31. Synthèse de l'allantoïne** (*Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 62; 1876. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVI, p. 482; 1876). — **32. Sur les iso-alloxanates** (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 51; 1877). — **33. Recherches synthétiques sur la série urique** (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XI, p. 356; 1877). — **34. Synthèse de l'alloxantine** (*Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 752; 1878. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXX, p. 531; 1878). — **35. Synthèse des dérivés uriques de la série de l'alloxane** (*Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 85; 1878. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 146. *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVI, p. 276; 1879). — **36. Sur l'acide pseudo-urique** (*Bulletin de la Soc. chimique*, t. XXXI, p. 535; 1879). — **37. Sur un nouveau dérivé de la série parahanique** (*Bulletin de la Soc. chimique*, t. XXXII, p. 120; 1879).

Lorsque j'ai entrepris de déterminer par synthèse la constitution des dérivés de l'acide urique, on ne connaissait encore que le Mémoire

classique de Liebig et Wöhler, et les belles recherches de M. Bæyer qui les avait rattachés à la série des uréides. Mais la synthèse d'aucun de ces corps n'avait été réalisée, sauf celle de l'éther éthylique de l'acide oxalurique due à M. Henry. De plus, on ne connaissait aucun corps comparable à ceux que fournit le dédoublement de l'acide urique, et dont l'ensemble constituait un groupe isolé dans la chimie. Dans les recherches qui m'ont occupé sans relâche pendant cinq années, je me suis proposé non seulement de reproduire par synthèse tous les dérivés décrits par Liebig et Wöhler, mais encore d'obtenir des composés analogues à ces dérivés et de faire voir ainsi que les dérivés uriques n'ont rien de spécial, mais appartiennent au groupe des uréides à radicaux d'acides polyatomiques. J'ai réussi à réaliser ce programme.

Tout d'abord, il y avait lieu de s'adresser, pour les essais de synthèse, aux dérivés uriques les moins complexes, comme l'oxalylurée (acide parabanique). J'ai d'abord essayé l'action de l'acide cyanique sur l'oxaméthane, pour réaliser une transformation analogue à celle du cyanate d'ammonium en urée; mais on n'obtient ainsi qu'un isomère ressemblant beaucoup à l'éther oxalurique, mais en différant par son dédoublement, et qui constitue le cyanurate d'oxaméthane.

Cette expérience prouve que l'acide cyanique agit autrement sur les amides que sur les amines véritables et qu'il n'y a pas moyen d'arriver par cette voie à la production d'urées composées renfermant des radicaux acides.

Le premier pas dans la voie de la synthèse a été fait par la transformation de l'acide oxalurique en oxalylurée, sous l'influence de l'oxychlorure de phosphore; la constitution de l'acide oxalurique étant connue, on en a déduit celle de l'oxalylurée, restée douteuse jusque-là.

Pour arriver à la synthèse totale de tous les dérivés uriques, j'ai d'abord essayé de produire des composés analogues aux dérivés uriques et renfermant, comme les principaux de ceux-ci (alloxane, acide dialurique, etc.), des noyaux d'acides à trois atomes de carbone. Je me suis adressé à l'acide pyruvique CH^3-CO-CO^2H, dont l'action sur l'urée a été étudiée dans des conditions variées. Il se forme un grand nombre de dérivés dont les réactions et les transformations réciproques ont été établies. Le plus important est la *diuréide pyru-*

vique $C^5H^8Az^4O^3$, qui se forme par union des constituants avec élimination de deux molécules d'eau. Avec parties égales d'urée et d'acide pyruvique, il se forme la *triuréide dipyruvique* $C^9H^{12}Az^6O^5$.

La diuréide pyruvique est un véritable homologue de l'allantoïne par ses propriétés et sa transformation sous l'influence des alcalis. Traitée par l'acide chlorhydrique étendu, elle se double avec perte d'urée pour donner la triuréide dipyruvique. Avec l'acide chlorhydrique concentré, elle se convertit en *mono-uréide pyruvique* $C^4H^4Az^2O^2$, et avec l'acide azotique elle fournit le dérivé nitré de cette uréide, $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$.

Ces réactions, analogues à celles de l'allantoïne, font voir que les uréides pyruviques sont comparables aux dérivés de l'acide urique; elles constituent les premiers corps de ce genre qu'on ait obtenus artificiellement.

Les uréides pyruviques présentent encore cet intérêt qu'on peut les rattacher à la série urique en les transformant en un terme commun avec cette série, l'acide parabanique, en soumettant la mono-uréide pyruvique nitrée $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$ à l'action du brome et de l'eau. Elle se dédouble alors en *bromopicrine* et *acide parabanique* ou *oxalylurée*, dont la synthèse se trouve réalisée au moyen de l'acide pyruvique et de l'urée.

Il se forme, en outre, par un excès d'acide pyruvique sur l'urée, des corps amorphes constituant des uréides pyruviques à poids moléculaires élevés et possédant les propriétés des corps colloïdaux.

Les uréides pyruviques sont comparables aux dérivés uriques proprement dits et ont permis de réaliser une synthèse totale de l'oxalylurée; mais les termes les plus importants de la série urique proprement dite sont ceux qui renferment, comme l'alloxane, des résidus d'acides à trois atomes de carbone. Pour en réaliser la synthèse, j'ai pensé à préparer les uréides de l'acide malique, espérant obtenir une uréide malique $C^5H^6Az^2O^4$ que l'oxydation convertirait en alloxane ou malonylurée, de même que l'acide malique se transforme, par oxydation, en acide malonique. En faisant réagir l'asparagine sur l'urée, on obtient, en effet, une amide malyluréique $C^5H^9Az^3O^4$ qui, par l'action de l'acide chlorhydrique, se convertit en acide malyluréique $C^5H^8Az^2O^5$. Ces deux corps, bien cristallisés, sont de véritables uréides d'acides polyatomiques comparables aux dérivés uriques proprement dits.

L'action des oxydants n'a pas permis de les transformer en alloxane, mais, chauffés avec le brome, l'acide malyluréique donne, suivant les conditions de l'expérience, cinq dérivés bromés différents, dont deux possèdent des propriétés très remarquables qui rattachent les uréides maliques aux dérivés uriques.

En effet, ces dérivés bromés, chauffés doucement avec de l'eau de baryte, donnent un sel de baryum violet, qui possède les propriétés du dialurate de baryum; ce sel, chauffé avec quelques gouttes d'acide azotique, fournit une solution pourpre, qui présente *tous les caractères* des solutions de murexide. L'ammoniaque, agissant sur ces dérivés, donne également des solutions pourpres.

Un examen attentif des corps obtenus avec l'eau de baryte ou l'ammoniaque m'a montré qu'ils sont identiques avec les iso-alloxanates décrits par M. Hardy et obtenus au moyen de l'alloxane. Par ce terme commun, les uréides dérivées de l'acide urique et les uréides de l'acide malique sont reliées entre elles, mais il n'a pas été possible de remonter des iso-alloxanates à l'alloxane.

J'ai enfin réussi à réaliser la synthèse de *tous les dérivés uriques* en prenant l'acide malonique comme point de départ, et en cherchant à préparer d'abord la malonylurée; l'alloxane, l'alloxantine, la malonylurée peuvent, en effet, se convertir l'une dans l'autre et fournir, par des transformations régulières, tous les dérivés de la série alloxanique.

Un mélange d'acide malonique et d'urée, chauffé seul à 125°, donne une faible quantité d'un produit qui se colore en pourpre par l'action successive de l'acide azotique et de l'ammoniaque, mais la réaction est limitée, la plus grande partie de l'acide malonique se décomposant sans réagir. En employant l'oxychlorure de phosphore comme déshydratant et le chauffant avec un mélange d'urée et d'acide malonique, on obtient une masse jaune, qui, dissoute dans l'acide azotique, puis traitée par l'hydrogène sulfuré, dépose lentement des cristaux d'alloxantine, qu'on a pu convertir en alloxane et en murexide.

La réaction est plus nette quand on chauffe lentement à 100° le mélange d'oxychlorure de phosphore, d'acide malonique et d'urée; on peut isoler le produit de la réaction, qui n'est autre que la malonylurée; les solutions jaunes qui se forment en même temps et qui se

produisent seules à une plus haute température, sont des produits de condensation de la malonylurée.

La malonylurée ainsi obtenue a été transformée, par les procédés connus, en d'autres termes de la série alloxanique : l'acide dilitu-rique, le violurate de potassium, l'uramile, le thionurate d'ammoniaque, la dibromomalonylurée, l'alloxantine, l'alloxane, la murexide, et ainsi la synthèse totale des dérivés uriques de la série parabanique et de la série alloxanique se trouvait réalisée. En dehors des composés de ces séries, Liebig et Wöhler ont décrit, comme produit d'oxydation de l'acide urique par l'oxyde de plomb, un composé, l'allantoïne, qui avait été déjà signalé dans le liquide de l'amnios et dans l'urine des jeunes veaux.

L'allantoïne est un corps important, car il constitue un produit d'excrétion comparable à l'urée. J'ai été assez heureux pour le reproduire également par synthèse.

Les propriétés de la diuréide pyruvique, formée par l'action de l'acide pyruvique et de l'urée avec élimination d'eau, m'ont fait penser que l'allantoïne dérivait de la même façon de l'acide glyoxylique et qu'elle devait se former avec cet acide dans des conditions analogues. En effet, l'acide glyoxylique s'unit, à 100°, à 2^{mol} d'urée, avec élimination de 2^{mol} d'eau, et la diuréide glyoxylique obtenue a été identifiée par tous ses caractères avec l'allantoïne de l'acide urique.

Cette synthèse, en établissant la relation d'homologie de la diuréide pyruvique et de l'allantoïne, a permis d'expliquer la nature des deux acides allanturiques, obtenus, l'un par Pelouze, l'autre par M. Mulder, et dont les formules sont analogues à celles des autres uréides pyruviques.

Par l'ensemble de ces recherches sur la série urique, il est prouvé que *la synthèse totale de tous les dérivés uriques* a été réalisée, et que les uréides pyruviques et maliques sont analogues aux dérivés de l'acide urique, isolés jusqu'alors dans la science; de plus, la constitution de tous ces corps est définitivement établie, ils représentent des urées composées à radicaux d'acides polyatomiques [1].

---

[1] L'Académie des Sciences de Belgique ayant mis au concours quelques années auparavant la question suivante :

On demande de nouvelles expériences sur l'acide urique et ses dérivés, principale-

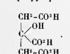
Pour compléter ces recherches, j'ai préparé quelques autres dérivés uriques; un acide oxalylbiurétique par l'action de l'oxalylurée sur l'urée, et l'acide pseudo-urique en faisant réagir l'uramile de synthèse sur l'urée; enfin l'acide pseudo-urique a été transformé, par l'acide sulfurique à 150°, en un corps, la *xanthinine*, que M. Finck avait découvert en soumettant le thionurate d'ammoniaque à l'action de la chaleur.

C. — SYNTHÈSE DE L'ACIDE CITRIQUE. DÉRIVÉS CHLOROBROMÉS DE L'ACÉTONE.

---

39. Synthèse de l'acide citrique (*Comptes rendus*, t. XC, p. 1252; 1880. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVI, juillet 1881. *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 356; 1881). — **40. Action du brome sur la dichlorhydrine** (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXII, p. 13; 1879). — **41. Action du brome sur l'épichlorhydrine** (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 257; 1880). (Ces trois Mémoires ont été faits en commun avec M. P. Adam.)

L'acide citrique $C^6H^8O^7$ était le seul acide végétal qui, à cause de sa complexité, n'avait pu être reproduit par synthèse. Plusieurs formules de constitution avaient été proposées pour cet acide; celle qui m'a paru la plus probable a été donnée par M. Salet (*Dictionnaire de Chimie* de Wurtz, art. ACIDE CITRIQUE) qui l'avait considéré comme un dérivé tricarboxylique de l'alcool isopropylique



ment au point de vue de leur structure et de leur synthèse, je lui ai adressé mon Mémoire, auquel elle a bien voulu décerner le prix.

Cette formule en effet rend compte de la basicité, de l'atomicité et des dédoublements de cet acide.

J'ai pensé qu'on pourrait alors l'obtenir en partant de la dichloracétone symétrique $CH^2Cl\text{-}CO\text{-}CH^2Cl$, faisant réagir sur cette acétone l'acide cyanhydrique de manière à obtenir le composé

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \quad \diagup OH \\ C \\ | \quad \diagdown CAz \\ CH^2Cl \end{array},$$

qui, par l'acide chlorhydrique, se convertirait en chlorhydrate d'ammoniaque et en un acide dichloracétonique encore inconnu de la formule

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \quad \diagup OH \\ C \\ | \quad \diagdown CO^2H \\ CH^2Cl \end{array}.$$

Enfin cet acide, soumis à l'action successive du cyanure de potassium et de l'acide chlorhydrique, devait fournir l'acide citrique. La réalisation de ces vues théoriques a été longtemps retardée par la difficulté d'obtenir la dichloracétone symétrique, pour la préparation de laquelle j'avais échoué dans un grand nombre d'essais; enfin j'ai réussi à l'obtenir en oxydant lentement la dichlorhydrine et la glycérine par le bichromate de potasse, et en refroidissant immédiatement à 0° le mélange de bisulfite de sodium et du produit brut de l'oxydation ; on arrive ainsi à isoler la combinaison de sulfite de sodium-dichloracétone, d'où l'on retire facilement celle-ci : une fois la dichloracétone obtenue, sa transformation en acide citrique, faite en collaboration avec M. Adam, s'est réalisée suivant les prévisions de la théorie; nous n'avons pas isolé les cyanhydrines intermédiaires, mais nous avons préparé à l'état de pureté et analysé un des termes intermédiaires, l'acide dichloracétonique symétrique.

Quant à l'acide citrique de synthèse, nous avons démontré son identité avec l'acide citrique du citron, par l'analyse de l'acide cristallisé

avec deux molécules d'eau, l'analyse de l'acide séché à 100°, le point de fusion, les propriétés et l'analyse du sel de calcium.

Dans le cours de ce travail, en cherchant des procédés nouveaux pour préparer la dichloracétone symétrique, nous avons étudié, M. Adam et moi, l'action du brome sur la dichlorhydrine glycérique et sur l'épichlorhydrine.

En traitant la dichlorhydrine par le brome, nous avons obtenu, au lieu de la dichloracétone, son dérivé dibromé, la dibromodichloracétone $C^3H^2Br^2Cl^2O$, ainsi que son hydrate, et confirmé les derniers travaux de Carius sur cette question, si controversée d'après les premières recherches de Carius, celles de Wolf et celles de Claus.

L'action du brome sur l'épichlorhydrine est analogue à celle du même agent sur la dichlorhydrine; le produit final est de l'acétone chlorotribromée $C^3H^2Br^3ClO$, dont l'hydrate cristallise facilement.

D. — RECHERCHES SUR LES ALCALOÏDES.

I. — SYNTHÈSE DE LA CODÉINE ET DE BASES ANALOGUES.

41 Transformation de la morphine en codéine (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 1140; 1881). — **42. Sur le pouvoir rotatoire de la codéine** (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 1228; 1881). — **43. Sur les éthers de la morphine considérée comme phénol** (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 67; 1881). — **44. Sur quelques réactions de la morphine et de ses congénères** (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 217; 1881). — **45. Sur une nouvelle série de bases dérivées de la morphine** (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 591; 1881). — **46. Recherches sur la morphine** (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVII, p. 273; 1882).

Les alcaloïdes naturels forment une série de corps dont la constitution est encore peu connue, et qui sont, depuis quelques années, l'objet

de nombreuses recherches. J'ai voulu apporter quelques données à la connaissance de ces corps, en décrivant les relations de la morphine et de la codéine.

En examinant les propriétés de la morphine, sa solubilité dans les alcalis, son action sur le perchlorure de fer, son pouvoir réducteur, j'ai été amené à penser qu'elle renferme un oxhydrile phénolique. Comme la codéine est l'homologue de la morphine et cependant ne présente aucun caractère phénolique, il m'a semblé qu'elle pouvait représenter un éther méthylique de la morphine, considérée comme phénol. Il y avait donc lieu de tenter la transformation de la morphine en codéine par les procédés qui permettent d'obtenir les éthers de phénols. En effet, en dissolvant la morphine dans la soude alcoolique et la chauffant avec de l'iodure de méthyle, on constate la production de la codéine.

L'identité de la codéine artificielle et de la codéine naturelle a été mise hors de doute par l'analyse, la solubilité, le point de fusion, la détermination de la forme cristalline due à M. Friedel, la détermination du pouvoir rotatoire.

La morphine est donc un composé phénolique, dont la codéine est l'éther méthylique : ces relations sont représentées par les formules suivantes :

$$C^{17}H^{18}AzO^{2}(OH), \qquad C^{17}H^{18}AzO^{2}(OCH^{3}).$$
Morphine. Codéine.

Ce travail est devenu le point de départ de la préparation industrielle de la codéine, que l'on obtient par un procédé analogue en remplaçant l'iodure de méthyle par le chlorure de méthyle.

La morphine devant être considérée comme un phénol, on comprend qu'on peut obtenir un nombre considérable de bases nouvelles, analogues à la codéine, en remplaçant l'hydrogène phénolique par d'autres radicaux alcooliques. C'est ainsi que j'ai obtenu l'éther éthylique ou *codéthyline* $C^{17}H^{18}AzO^{2}(OC^{2}H^{5})$, fusible à 83°, l'éthylène-dimorphine $[C^{17}H^{18}AzO^{2}, O]^{2}C^{2}H^{4}$, toutes deux bien cristallisées, la propylmorphine, l'amylmorphine, etc.

De plus, la morphine et ses éthers appartenant à la série aromatique, j'ai essayé l'action des aldéhydes en présence d'acide sulfurique. Dans ces conditions, avec l'aldéhyde ordinaire, le méthylal, l'essence

d'amandes amères, on observe des colorations spéciales et il se forme des bases nouvelles d'un poids moléculaire élevé.

L'étude de l'iodométhylate de codéine m'a amené à la découverte d'une nouvelle série de bases, renfermant un groupement alcoolique dans le noyau de la morphine. Quand on traite cet iodométhylate par l'hydrate d'argent, il fournit un hydrate d'ammonium quaternaire, qui, par simple évaporation, perd les éléments de l'eau et donne une nouvelle base, la méthocodéine ou codéine méthylée

$$C^{17}H^{17}(CH^3)AzO^2, OCH^3,$$

qui cristallise très bien.

De même, la codéthyline, dans les mêmes conditions, fournit une base cristallisée

$$C^{17}H^{17}(CH^3)AzO^2, OC^2H^5.$$

Les bases de cette famille sont caractérisées par l'action de l'acide sulfurique qui les colore, après addition de quelques gouttes d'eau, en violet pensée intense.

Cette réaction, qui est générale, présente un grand intérêt; M. von Gerichten, en l'appliquant à la méthocodéine elle-même, a obtenu de la propylamine et un dérivé du phénanthrène, ce qui rattache la morphine au phénanthrène.

M. Bochefontaine a étudié les propriétés physiologiques des deux isomères, la méthocodéine $C^{17}H^{17}(CH^3)Az^2O^3, CH^3$, et la codéthyline $C^{17}H^{18}Az^2O^3, C^2H^5$; il a reconnu que la première est vomitive et narcotique et se rapproche de la morphine, tandis que la codéthyline est convulsivante.

L'ensemble des recherches sur la morphine a donc permis d'établir ses relations avec la codéine, de réaliser la synthèse de celle-ci et d'obtenir un nombre considérable de bases rattachées à la morphine.

II. — DÉRIVÉS DE LA QUINOLÉINE ET DE LA PYRIDINE.

47. **Action du brome sur la quinoléine et sur la pyridine** (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 85; 1882. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVIII, p. 124; 1882). — 48. **Sur une nouvelle base de la série quinoléique** (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 584; 1883).

M. Claus et d'autres chimistes avaient affirmé que la quinoléine ne peut pas fournir de produits d'addition avec le brome. Je montre qu'il n'en est pas ainsi et qu'on obtient, dans des conditions spéciales, un produit d'addition stable, le bromhydrate de bromure de quinoléine $C^9H^7AzBr^2, HBr$. La pyridine et la lutidine donnent également des produits d'addition. Ces corps sont analogues, par leur aspect et leurs réactions, aux produits d'addition du brome à la nicotine, étudiés par M. Huber et par MM. Cahours et Étard. Il est ainsi démontré que la nicotine se rapproche de la pyridine et de la quinoléine, et renferme comme elles un noyau pyridique non hydrogéné.

La quinoléine présente des relations remarquables avec un grand nombre d'alcaloïdes naturels, et l'étude de ses dérivés doit apporter des notions importantes pour la connaissance de leur constitution; c'est ce qui m'a engagé à quelques recherches sur la production des quinoléines.

M. Skraup ayant fait la synthèse de la quinoléine au moyen de la glycérine, de l'aniline et de l'acide sulfurique, il y avait lieu d'admettre que, dans une première phase de la réaction, la glycérine donnait d'abord de l'acroléine, qui réagissait ensuite sur l'aniline. S'il en était ainsi, on devait obtenir une phénylquinoléine au moyen de l'aldéhyde cinnamique, qu'on peut considérer comme de la phénylacroléine. L'expérience a vérifié cette prévision; l'aldéhyde cinnamique, chauffée avec de l'acide sulfurique et de l'aniline, a donné la phénylquinoléine C^6H^5, C^9H^6Az, cristallisable et fusible à 83°.

E. — RECHERCHES SUR LES SUBSTANCES COLLOÏDALES ET LA SYNTHÈSE DES ALBUMINOÏDES.

49. **Sur des colloïdes azotés** (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 771; 1881. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVIII, p. 65; 1882). — **50. Sur la réaction de l'albumine et d'un colloïde azoté obtenu par la synthèse** (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 231 et 1336; 1884. *Bulletin de la Société chimique*, t. XLII, p. 74; 1884. *Comptes rendus de la Société de Biologie*). — **51. Sur l'éthylate ferrique et l'hydrate ferrique colloïdal** (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 105; 1884. *Bulletin de la Société chimique*, t. XLII, p. 155; 1884). — **52. Sur diverses substances colloïdales** (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1434; 1884. *Bulletin de la Société chimique*, t. XLII, p. 156; 1884). — **53. Sur quelques composés colloïdaux dérivés de l'hydrate ferrique** (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1485 et 1540; 1884. *Bulletin de la Société chimique*, t. XLII, p. 206; 1884). — **54. Théorie de la coagulation** (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1578; 1884). — **55. Sur un albuminoïde élémentaire obtenu avec la leucine** (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLII, p. 545; 1884). — **56. Sur les albuminoïdes** (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLIV, p. 21; 1885). — **57. Sur les substances colloïdales** (*Leçons de la Société chimique*; 1886).

Les matières albuminoïdes ont longtemps formé, dans la science, un groupement isolé, dont on ne connaissait pas d'analogues. La complexité de leur molécule, dont il n'est pas possible de déterminer le poids, la facile coagulation d'un grand nombre sous de faibles influences, leurs transformations réciproques, leur donnent, pour ainsi dire, un caractère mystérieux. Les premiers travaux qui nous ont donné des connaissances précises sur la nature de ces corps sont les recherches magistrales de M. Schützenberger, qui a dédoublé l'édifice complexe des molécules albuminoïdes et a montré que, par hydratation, elles se résolvent en acides amidés, en ammoniaque et en urée. C'est en me basant sur ce dédoublement que j'ai pensé à donner une définition des albuminoïdes, de même que la définition des corps gras est établie d'après leur dédoublement en acides gras et en glycérine.

De plus, il m'a semblé que leurs caractères d'instabilité et de coagulabilité venaient de leur nature colloïdale, due au poids élevé de la molécule. J'ai donc défini les albuminoïdes de la façon suivante : *Les matières protéiques sont des colloïdes azotés se dédoublant par hydratation en acide carbonique, ammoniaque et acides amidés.* Je me suis occupé de préparer des composés répondant à cette définition et qui constitueraient, pour ainsi dire, des albuminoïdes de synthèse. J'ai d'abord obtenu un composé colloïdal azoté d'un poids moléculaire élevé $C^{34}H^{40}Az^{10}O^{25}$, qui se forme par l'action de l'urée sur l'anhydride aspartique. Ce corps répond à la définition précédente; il se coagule par les acides, les sels alcalins, les sels métalliques, et il donne, avec le sulfate de cuivre et la potasse, la coloration bleu violet qu'on observe dans les mêmes conditions avec les albuminoïdes; mais il ne se coagule pas par la chaleur, et, pour bien marquer l'analogie des colloïdes azotés synthétiques avec l'albumine, il était important d'en obtenir qui auraient, comme elle, la propriété de se coaguler par la chaleur. J'y suis arrivé, et j'ai préparé un colloïde organique azoté qui possède les caractères de coagulabilité de l'albumine et qui peut être considéré comme un albuminoïde élémentaire obtenu par voie de synthèse. Ce colloïde, qui s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur l'anhydride amidobenzoïque, donne des solutions qui se comportent comme des solutions étendues d'albumine. Additionnées de différents sels, *elles se coagulent par l'action de la chaleur à des températures variant avec la quantité de sel ajouté.* J'ai déterminé l'influence de la dilution sur la coagulation, fait voir que ce dernier phénomène exige une quantité d'autant plus grande du sel que la solution est plus étendue; la coagulation dépend tout à la fois de la dilution et de la proportion des sels.

Les solutions étendues d'albumine et celles du colloïde amidobenzoïque se comportent de la même façon sous l'influence de la chaleur et des sels. Quand elles sont assez diluées pour ne pas se coaguler par la chaleur, elles présentent un même ordre de réactions intéressantes : elles précipitent à froid par un courant d'acide carbonique en donnant un précipité qui se redissout dans un courant d'air. Cette propriété n'avait été constatée que pour les globulines, dont le colloïde de synthèse se rapproche ainsi.

Le parallélisme des réactions ne laisse aucun doute sur l'analogie du corps de synthèse et des ablumines.

Solution d'albumine à 1 pour 100.	*Solution de colloïde amidobenzoïque.*
Ne se coagule pas par l'ébullition : devient opalescente.	Ne se coagule pas par l'ébullition; devient trouble après quelques minutes d'ébullition.
Précipite à chaud par l'addition de sel marin, de sulfate de chaux, de sulfate de magnésie, de chlorhydrate d'ammoniaque.	*Idem.*
Se coagule à chaud après saturation par un courant d'acide carbonique.	Après addition d'une quantité insuffisante de chlorure de sodium pour la coaguler, la solution devient coagulable à chaud après avoir été saturée par un courant d'acide carbonique.
Est précipitée à froid par l'acide azotique.	*Idem.*
Le précipité est soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans le phosphate de soude.	*Idem.*
Est précipitée par le tannin, les sels de mercure.	*Idem.*
Avec le sulfate de cuivre, donne un précipité qui se redissout dans la potasse avec une couleur violette.	*Idem.* Seulement la solution potassique est plutôt bleue que violette.
Evaporée dans le vide, garde sa solubilité dans l'eau.	*Idem.*
Evaporée au bain-marie, devient insoluble.	*Idem.*
Acide azotique, à chaud, colore le précipité en jaune.	*Idem.*
N'est pas précipitée par l'acide acétique.	Est précipitée par l'acide acétique.

Quand les solutions étendues d'albumine et du colloïde azoté de syn-

thèse ont été portées à l'ébullition, elles possèdent les mêmes réactions.

CARACTÈRES DES SOLUTIONS CHAUFFÉES.

Albumine à 1 pour 100.	*Colloïde amidobenzoïque.*
Précipite à froid par l'acide acétique.	*Idem.*
Précipite à froid par l'acide carbonique.	*Idem.*
Le précipité formé à froid par l'acide carbonique se redissout par l'action d'un courant d'air.	*Idem.*
La présence de phosphate de soude empêche la précipitation par l'acide carbonique.	*Idem.*

En obtenant par synthèse un colloïde quaternaire azoté aussi simple que le colloïde amidobenzoïque et en constatant qu'il possède les réactions principales des albuminoïdes coagulables par la chaleur, on prouve que les matières protéiques n'ont rien de mystérieux dans leur constitution, et que leurs propriétés sont dues au poids élevé de leur molécule.

Les faits précédents montrent l'erreur de quelques physiologistes qui avaient avancé que les albumines ne présentent plus le caractère de combinaisons chimiques; ils confirment ma définition des albuminoïdes.

J'ai observé aussi la formation d'un autre colloïde de synthèse en traitant par l'ammoniaque le produit de l'action de l'oxychlorure de phosphore sur la leucine; ce colloïde, coagulable par la chaleur en présence de sels, donne également, avec le sulfate de cuivre et la potasse, la coloration des matières albuminoïdes. Enfin, on peut obtenir un colloïde plus complexe renfermant les résidus de la tyrosine et de la leucine, en traitant un mélange de ces deux acides amidés par l'oxychlorure de phosphore, puis reprenant par l'ammoniaque; après avoir chassé l'excès d'ammoniaque par la chaleur, on obtient une solution coagulable par la chaleur en présence de chlorure de sodium, se colorant en rouge par le réactif de Millon, en jaune par l'acide azotique,

cn bleu violet par le sulfate de euivre et la potasse, toutes réaetions qui appartiennent à l'albumine.

Les albuminoïdes naturels sont des eomposés renfermant les résidus d'un grand nombre d'acides amidés, tandis que les colloïdes synthétiques ne renferment les résidus que de un ou deux acides amidés; mais on peut dire qu'ils sont eonstitués de la même façon et peuvent être regardés comme des albuminoïdes élémentaires.

Les albuminoïdes naturels et élémentaires étant des substanees eolloïdales, j'ai été ainsi amené à étudicr le caractère eolloïdal de la matière minérale et organique, à essayer d'expliquer le phénomène si complexe et si obscur de la eoagulation et de eompléter le beau travail de Graham sur la dialyse et la formation des colloïdes. J'ai d'abord étudié l'hydrate ferrique soluble qui a été préparé par un procédé différent de celui de Graham.

En faisant réagir l'éthylate de sodium sur une solution de ehlorure ferrique dans l'aleool absolu, on obtient une solution qui renferme de l'éthylate ferrique. Celui-ci, traité par l'eau, fournit un hydrate ferrique soluble qui se coagule au bout d'un temps plus ou moins long. En déterminant les conditions de la coagulation, on eonstate qu'elle est d'autant plus retardée que la solution est plns diluée et que la température est plus basse. On a également observé avec l'hydrate ferrique la rétraction du eoagulum. En eomparant sa solidifieation à eelle du sang, on voit qu'il y a une grande analogie entre les deux phénomènes et que l'acte de la eoagulation, étant le même ehez les eolloïdes d'origine minérale ou d'origine organique, est dû à la nature eolloïdale des molécules.

L'étude de la eoagulation spontanée ou provoquée a été eontinuée sur d'autres eomposés ferriques et principalement sur la solution que donne un mélange de glycérine, de potasse et de pcrehlorure de fer. Cette solution, eoagulable par la chaleur, l'est égalcment par l'aeide carbonique et, dans ce dernier cas, redevient limpide par l'action d'un courant d'air. Si ce earaetère rapproehe ee eolloïde de l'albumine et du eolloïde amidobenzoïque, le glycérinate ferrique s'en distingue en ce que sa coagulation se trouve hâtée par la dilution.

On a aussi étudié, au point de vue du earactère eolloïdal, des eauses qui amènent ou retardent la coagulation, divers eomposés ferriques,

comme le chloro-arséniate ferrique, les arsénites ferriques, le tartrate ferrico-potassique et d'autres composés colloïdaux, comme la liqueur ammoniaco-cuprique, qui se coagule par suite d'une véritable dissociation, les uréides pyruviques condensées, qui, en solution alcaline, se coagulent par l'acide carbonique et se redissolvent dans un courant d'air, se rapprochant ainsi des globulines, enfin la silice soluble que j'ai préparée sans dialyse, par l'action de l'eau sur le silicate de méthyle ; l'expérience a montré que la silice soluble se coagule d'autant moins rapidement que la solution est plus étendue, absolument comme pour l'albumine, le colloïde amidobenzoïque et l'hydrate ferrique soluble.

Tous les faits observés dans l'étude de ces corps m'ont permis d'établir, pour la première fois, une théorie de la coagulation qui rend compte des phénomènes observés dans l'acte de la pectisation spontanée ou provoquée. Dans certains cas, la dilution retarde la coagulation des colloïdes, dans d'autres elle la favorise.

La théorie suivante permet de rendre compte de la diversité du phénomène et d'expliquer des faits en apparence contradictoires.

Pour les corps qui, comme l'hydrate ferrique, la silice soluble, etc., ont leur coagulation retardée par la dilution, j'admets que les molécules de ces corps s'unissent avec élimination d'eau, par suite d'une réaction lente, analogue à l'éthérification lente. Toutes les conditions qui favorisent l'éthérification, action de la chaleur, action des sels qui se comportent comme déshydratants, favorisent de même la coagulation ; la présence de l'eau retarde, au contraire, l'un et l'autre de ces phénomènes. Il s'ensuit que, pour tous les colloïdes se coagulant d'autant moins vite qu'ils sont plus dilués, la coagulation doit être attribuée à des condensations de la molécule avec perte d'eau.

Pour les colloïdes, au contraire, dont l'eau favorise la coagulation, comme le glycérinate ferrique, le tartrate ferricopotassique, il y a une décomposition lente, une sorte de saponification et élimination d'un corps autre que l'eau ; ainsi la coagulation du chloro-arséniate ferrique s'accompagne d'une mise en liberté d'acide chlorhydrique.

La rétraction progressive et lente du coagulum, qu'on observe aussi bien avec un colloïde minéral qu'avec le caillot du sang, est due également à des condensations progressives et lentes de la molécule. Diverses

expériences appuient cette manière de voir, entre autres la différence de propriétés que présentent, suivant leur âge, les caillots formés par l'hydrate ferrique.

Enfin cette théorie et la considération des phénomènes de la dissociation des sels par l'eau permet d'expliquer certains phénomènes qui se passent dans la dialyse des corps colloïdaux, et que Graham attribuait à la *force décomposante de la diffusion.* Si le chlorure ferrique basique donne par dialyse de l'hydrate ferrique soluble, on doit l'attribuer à l'action de l'eau, qui le dissocie en hydrate ferrique et en acide chlorhydrique dialysable qui est éliminé à travers la membrane poreuse. Il n'y a donc pas à invoquer une *force de diffusion,* comme le faisait Graham, et à supposer, comme lui, l'intervention de forces catalytiques. La formation des corps colloïdaux et leur pectisation doivent donc être attribuées à des ruptures d'équilibres analogues à ceux qu'on observe dans l'éthérification ou dans la dissociation simple ou dans ce qu'on a appelé la dissociation par dissolution. Dans tous les cas, la décomposition est limitée ou entravée par la présence du corps qui doit s'éliminer par le fait de la réaction.

F. — SUR LES HYDRATES DE CARBONE.

SYNTHÈSE DE LA DEXTRINE ET D'UN SUCRE FERMENTESCIBLE.

58. **Sur la transformation du glucose en dextrine** (en commun avec M. L. Lefèvre) (*Comptes rendus*, t. CIII, p. 146; 1886. *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVI, p. 230; 1886). — 59. **Sur l'aldéhyde glycérique et la production d'un sucre fermentescible** (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 1276; 1887). — 60. **Sur l'aldéhyde glycérique** (*Comptes rendus*, t. CV, p. 1175; 1888). — 61. **Sur l'acétone dioxéthylée** (en collaboration avec M. L. Lefèvre) (*Comptes rendus*, t. CVII, p. 914; 1888. *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. I, p. 11; 1889.

Les hydrates de carbone constituaient également un groupe dans lequel la synthèse n'avait donné aucun résultat; je m'en suis occupé

il y a quelques années; mais je n'ai fait qu'ébaucher cette étude, un chimiste éminent, M. E. Fischer, s'étant, vers la même époque, occupé de cette question et étant arrivé promptement à des résultats des plus importants; mais il est bon de signaler ce que j'ai fait dans cette voie, parce que, le premier, je suis arrivé à obtenir par les procédés de laboratoire un hydrate de carbone, possédant les propriétés d'un sucre fermentescible, c'est-à-dire donnant de l'alcool et de l'acide carbonique sous l'influence de la levure de bière. Ici, comme dans mes travaux sur les dérivés uriques et les albuminoïdes, j'ai pensé à attaquer la question en cherchant à obtenir d'abord, non les sucres naturels, mais un produit moins complexe, possédant les propriétés des sucres fermentescibles, et j'ai cherché à obtenir l'aldéhyde glycérique C^3H^6O, qui présente la composition centésimale du glucose. Je prévoyais qu'un tel corps, étant tout à la fois aldéhyde et alcool polyatomique, aurait les propriétés d'un sucre fermentescible. C'est ce que l'expérience a réalisé. En oxydant la glycérine par le noir de platine, j'ai obtenu un corps sirupeux, réduisant l'azotate d'argent ammoniacal et la liqueur cupropotassique, brunissant par l'action des alcalis, colorant la solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Ces propriétés sont absolument celles des glucoses; enfin, ce corps possède la réaction fondamentale de ceux-ci, il subit la *fermentation alcoolique sous l'influence de la levure de bière*. Non seulement c'était pour la première fois qu'on obtenait un hydrate de carbone fermentescible; mais encore ceci prouvait que le caractère de sucres n'appartient pas seulement aux corps en C^6 et en C^{12}, mais encore à des corps en C^3.

C'est après que j'ai fait connaître ce travail que MM. Fischer et Tafel ont obtenu un corps réducteur, en oxydant la glycérine par l'acide azotique, et montré, par la combinaison phénylhydrazinique que leur produit constitue l'aldéhyde glycérique; mais ils n'avaient pas pensé à rechercher, dans le composé qu'ils avaient obtenu, la propriété de fermentation sous l'influence de la levure de bière. J'ai comparé le corps de MM. Fischer et Tafel avec celui que j'avais obtenu et montré qu'ils sont identiques.

Dans le cours de ce travail, j'avais constaté que l'aldéhyde glycérique peut donner, par l'action de l'acide chlorhydrique, un polymère beaucoup moins réducteur et présentant avec elle les mêmes relations que

la dextrine avec le glucose, et pouvant reprendre le pouvoir réducteur par l'ébullition avec les acides étendus. Ceci m'a engagé à entreprendre, avec M. Lefèvre, l'étude de l'acide chlorhydrique sur le glucose. Nous avons constaté que le glucose, chauffé dans le vide avec une solution étendue d'acide chlorhydrique, se convertit en un corps insoluble dans l'alcool et présentant toutes les propriétés d'une *acrodextrine*, inattaquable par le malt et se transformant en glucose par une ébullition prolongée avec les acides étendus. Le galactose subit la même réaction et donne une galactodextrine.

L'obtention d'un sucre fermentescible par l'oxydation de la glycérine m'a amené à chercher, avec M. Lefèvre, à obtenir, par un autre procédé, un composé isomère de l'aldéhyde glycérique, la dioxacétone C^3H^6O. A cet effet, nous avons cherché à préparer d'abord l'acétone dioxéthylée $CH^2(OC^2H^5)$-CO-$CH^2(OC^2H^5)$, par le dédoublement de l'éther éthoxacéto-éthoxacétique. M. Conrad avait échoué dans la préparation de ce corps que nous avons isolé à l'état de pureté; mais, en essayant de transformer l'acétone dioxéthylée en dioxacétone, nous n'avons eu que des traces de cette dernière, qui n'a pu être isolée. Nous avons constaté cependant que sa solution fermente sous l'influence de la levure de bière en dégageant de l'acide carbonique.

G. — SUR L'ISOMÉRIE DES AMINES AROMATIQUES

AU POINT DE VUE

DE LA PRODUCTION DES MATIÈRES COLORANTES.

---

62. Sur les dérivés alcoylés de la diméthylaniline (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 291; 1891). — **63. Sur les dérivés nitrés de l'ortho-anisidine diméthylée** (en commun avec M. Lefèvre) (*Comptes rendus*, t. CXII, avril 1891). — **64. Sur les dérivés alcoylés de la diméthyl-paraphénylène-diamine** (inédit).

Les matières colorantes dérivées du goudron de houille constituent aujourd'hui un groupe important de la Chimie organique, tant au point de vue scientifique qu'au point de vue industriel. Les connaissances

sur ces corps se sont étendues dans ces dernières années, surtout grâce aux recherches de savants allemands les plus éminents, et c'est à leurs efforts qu'est dû le grand développement, en Allemagne, de cette industrie née en France. J'ai pensé à apporter de nouveaux documents à cette étude et à rechercher l'influence, sur la nature des matières colorantes, des groupes substitués dans les amines aromatiques et de la position relative de ces groupes. Le premier résultat de ces recherches, en cours d'exécution et commencées depuis deux ans, a été récemment communiqué à l'Académie. Ce travail a trait au rôle que jouent les groupes OCH^{3}, $OC^{2}H^{5}$ substitués dans la diméthylaniline, suivant la place qu'ils occupent. La diméthylaniline étant

$$C^{6}H^{5}\text{-}Az(CH^{3})^{2},$$

j'ai comparé les réactions des deux bases isomères oxyméthylées de la forme

$$C^{6}H^{5}(OCH^{3})\text{-}Az(CH^{3})^{2},$$

l'ortho-anisidine diméthylée et la méta-anisidine diméthylée. J'ai constaté que cette dernière se comporte avec les réactifs comme la diméthylaniline et donne, comme elle, naissance à une foule de matières colorantes en réagissant avec l'aldéhyde benzoïque, l'anhydride phtalique, le chlorure de carbonyle, etc.; mais, tandis qu'avec ce dernier la diméthylaniline donne le violet cristallisé, la méta-anisidine diméthylée donne une matière colorante d'un beau bleu, très pur et doué d'un grand éclat. Par conséquent, l'introduction d'un groupe oxyalcoylé fait passer la couleur au bleu.

Mais la position, dans la molécule, de ce groupe oxyalcoylé joue un rôle capital, car l'ortho-anisidine diméthylée se comporte tout autrement que son isomère; elle ne donne aucune réaction avec le chlorure de carbonyle et les autres réactifs qui agissent sur le dérivé méta; on n'arrive à transformer le dérivé ortho en matière colorante que par l'action de l'acide arsénique et, dans ce cas encore, il se forme une substance bleue et non violette, preuve de l'influence du groupe oxyalcoylé sur la nature de la couleur. Il diffère encore du dérivé méta en ce qu'il ne fournit pas de dérivé nitrosé.

Des résultats analogues ont été obtenus avec les deux diméthyl-

paraphénylène-diamines oxyalcoylées de la formule

$$C^6H^3(OCH^3)AzH^2, Az(CH^3)^2.$$

Celle qui présente son groupe OCH^3 en méta par rapport à $Az(CH^3)^2$ est une base liquide, s'oxydant rapidement en bleu à l'air, donnant par les procédés connus un indophénol, une safranine, etc.; au contraire, la base qui a le groupe OCH^3 en ortho par rapport à $Az(CH^3)^2$ est cristallisée, fusible à 83°, et ne donne pas de matière colorante par les oxydants usuels.

Dans l'intention de poursuivre l'étude de l'isomérie de la diméthylaniline oxyalcoylée en méta et en ortho, nous avons commencé, M. Lefèvre et moi, à préparer leurs dérivés nitrés. Nous avons obtenu avec l'orthoanisidine diméthylée, plusieurs dérivés cristallisés, un dérivé mononitré, un dérivé trinitré, et une nitramine dinitrée de l'ortho-anisidine monométhylée; ces deux derniers corps fournissent du dinitrogaïacol par l'ébullition avec la potasse.

H. — MÉMOIRES SUR DIVERS SUJETS.

---

65. Distillation sèche des acides sulfonaphtaliques (*Bulletin de la Société chimique*, t. I, p. 1; 1864.

Dans cette réaction, il y a oxydation du groupe de la naphtaline et formation d'une petite quantité d'acide phtalique anhydre.

66. Sur la solidification des mélanges d'eau et d'acide acétique (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 486; 1873. *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 393; 1872).

L'addition d'eau à l'acide acétique cristallisable a pour effet d'abaisser le point de solidification, et, quand on soumet l'acide acétique cristallisable encore impur à des congélations successives, la partie liquide

renferme surtout de l'eau. Inversement, les anciens chimistes concentraient le vinaigre par congélation, en rejetant les parties solides formées d'eau presque pure, tandis que les portions restées liquides étaient plus riches en acide. Il résulte donc que l'addition d'eau à de l'acide acétique pur abaisse son point de solidification jusqu'à une certaine limite; puis de nouvelles quantités d'eau élèvent le point de solidification du mélange. Dans l'intention de chercher s'il existait des hydrates définis d'acide acétique, je me suis proposé de déterminer cette limite.

En prenant pour abscisse la proportion d'eau pour 100 du mélange et pour ordonnée la température de solidification, l'ensemble des points déterminés conduit à une courbe qui présente un minimum situé à — 24°.

Ce point de solidification correspond à un mélange renfermant 38 pour 100 d'eau, c'est-à-dire à un hydrate d'acide acétique

$$C^2H^4O^2 + 2H^2O.$$

67. Sur le chlorhydrate d'acroléine (en commun avec M. P. Adam) (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 300; 1881).

Nous avons étudié le produit d'addition de l'acide chlorhydrique à l'acroléine découvert par MM. Geuther et Cartmell, indiqué son mode d'obtention et de purification par distillation dans le vide, montré qu'il constitue un polymère du chlorhydrate d'acroléine; en même temps nous avons pris la densité de vapeur de la métacroléine sous pression réduite, qui conduit à la formule 3 (C^3H^4O) d'un polymère de l'acroléine.

68. Sur le bromure d'acroléine et ses dérivés (en commun avec M. P. Adam) (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVI, juillet 1881).

L'acroléine fixe directement le brome; le produit épais qui se forme peut être purifié par distillation dans le vide et passe entre 71°-73° sous une pression de 10^{mm}. Abandonné à lui-même, ce corps se transforme en un polymère gommeux qui, par l'action de la potasse alcoo-

lique, donne la paracroléine monobromée 3 (C^3H^3BrO) cristallisable, et un autre corps cristallisé $C^9H^7BrO^3$, possédant les réactions des composés propargyliques.

69. Sur un nouveau mode de production de l'acide tartronique (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 440; 1877).

En étudiant l'acide pyruvique dibromé dans l'intention de le faire servir à des synthèses dans la série urique, j'ai essayé sur ce corps l'action de l'eau de baryte et obtenu l'acide tartronique de Dessaignes.

Cette synthèse de l'acide tartronique, dont j'ai indiqué le mécanisme, permet d'expliquer la production d'acide lactique ordinaire, observée par MM. Linnemann et Zotta dans l'action des alcalis sur la dichloracétone dyssymétrique.

70. Préparation de l'acide malonique (en commun avec M. Tcherniak) (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 338; 1879).

Pour obtenir la malonylurée, j'avais étudié la préparation de l'acide malonique, et des indications précieuses m'avaient été fournies par M. Tcherniak. Nous avons pensé être utiles aux chimistes en publiant le mode de préparation qui nous avait paru le plus avantageux.

71. Sur l'acide dichlorolactique (en commun avec M. P. Adam) (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIV, p. 29; 1880).

L'aldéhyde dichlorée $CHCl^2\text{-}CHO$ s'unit à l'acide cyanhydrique, et la cyanhydrine, traitée par l'acide chlorhydrique, fournit l'acide dichlorolactique

$$\begin{array}{l} CHCl^2 \\ | \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

cristallisable, fusible à 73°, déliquescent, dont nous avons obtenu et décrit l'éther.

72. Sur les dérivés bromés de l'acide pyruvique (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 974; 1874 (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXI, p. 390; 1874).

Pensant arriver à la synthèse de dérivés uriques au moyen des dérivés bromés de l'acide pyruvique, je me suis occupé de leur étude. Ce Mémoire comprend une nouvelle étude et un mode de préparation facile de l'acide dibromé décrit par M. Wichelhaus, et la description de l'acide tribromé. J'ai montré que celui-ci se forme également par l'action du brome sur l'acide lactique aqueux, et prouvé ainsi la constitution encore douteuse de l'acide pyruvique, qui se trouve alors classé comme un acide acétonique présentant avec l'acide lactique les mêmes relations que l'acétone avec l'alcool isopropylique :

$CH^3-CO-CH^3$, Acétone.	$CH^3-CH(OH)-CH^3$, Alcool isopropylique.
$CH^3-CO-CO^2H$, Acide pyruvique.	$CH^3-CH(OH)-CO^2H$. Acide lactique.

73 Sur l'identité du bromoxaforme et de l'acétone pentabromée (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1442; 1874. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXII, p. 22; 1874).

M. Cahours avait obtenu dans l'action du brome sur les citrates alcalins un composé, le bromoxaforme, que M. Cloëz reproduisit avec l'alcool méthylique et l'acétate de méthyle. M. Steiner confirma plus tard les données de M. Cloëz.

Ayant eu l'occasion d'observer la production de l'acétone pentabromée dans la préparation de l'acide tribromopyruvique, j'ai comparé ce corps au bromoxaforme de Cahours et j'ai pu constater leur identité. J'ai montré en même temps que ni l'alcool méthylique ni l'acétate de méthyle ne fournissent d'acétone pentabromée. L'erreur des chimistes qui m'avaient précédé provenait de ce qu'ils avaient employé un alcool méthylique renfermant de l'acétone.

74. Sur les dérivés bromés de l'érythrène (en commun avec M. Ch. Cloëz) (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 118 et 1446; 1887. *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVI, p. 31; 1887). — **75. Sur quelques dérivés de l'érythrite** (en commun avec M. Ch. Cloëz) (*Journal de l'École Polytechnique*, décembre 1890).

Ce travail a été entrepris dans l'intention de démontrer l'identité du carbure C^4H^6, l'*érythrène* obtenu par Henninger au moyen de l'érythrite, et du carbure dc même formule improprement appelé *crotonylène*, que fournit la distillation des huiles de gaz eomprimé, identité soupçonnée, mais non encore prouvée. Nous avons montré que les tétrabromures $C^4H^6Br^4$, provenant de ces deux origines, se eomportent de la même façon dans les réactions; nous avons décrit un eertain nombre de dérivés nouveaux, un isomère $C^4H^6Br^4$, fusible à 37°; le dibromure d'érythrène dibromé $C^4H^4Br^2, Br^2$; le tétrabromure dibromé $C^4H^4Br^2, Br^4$; l'érythrène dibromé $C^4H^4Br^2$, et le dibromure d'érythrène $C^4H^6Br^2$.

En outre, nous avons étudié les réactions de l'hydrofurfurane et établi la eonstitution des dérivés obtenus par Henninger dans l'aetion de l'acide formique sur l'érythrite.

76. Constitution des corps de la série de la benzoïne (*Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 378; 1867).

Cette Note et les trois suivantes ne renferment pas de faits d'expérimentation; elles sont purement théoriques, mais n'ont pas été sans influence sur l'étude des questions auxquelles elles se rattaehent.

Les eorps du groupe de la benzoïne n'étaient pas encore sériés; en leur appliquant le principe de l'atomieité des éléments, j'ai indiqué les fonctions de chacun d'eux et prévu des réaelions qui ont été réalisées depuis. Ces eonsidérations théoriques ont eontribué à avaneer l'étude de la benzoïne et de l'hydrobenzoïne; elles ont été suivies de nombreux travaux qui les ont eonfirmées pour la plus grande partie. Tous les chimistès admettent aujourd'hui, eomme je l'avais indiqué alors, que l'hydrobenzoïne est un aleool secondaire, la benzoïne sa première acétone et le henzile sa seconde acétone.

77. Sur la laurostéarine, la myristine et la margarine (*Dictionnaire de Chimie* de M. Wurtz, t. I, p. 1583. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIV, p. 28; 1874).

MM. Marsson et Sthamer avaient représenté la laurostéarine par la formule $C^{27}H^{50}O^{4}$, dérivée de 1^{mol} de glycérine et de 2^{mol} d'acide laurique. Cette formule ne s'accordant pas avec celles des glycérides ordinaires, qui sont tous formés par l'union de 1^{mol} de glycérine et de 3^{mol} d'acide monobasique, avec élimination de 3^{mol} d'eau, j'ai pensé que la laurostéarine doit être $C^{39}H^{74}O^{6}$, et fait voir que cette formule s'accorde parfaitement avec les analyses de MM. Marsson et Sthamer.

La même rectification a été faite pour la myristine, qui doit être $C^{45}H^{86}O^{6}$, ainsi que pour la margarine.

78. Sur les hydrates des acides gras monobasiques (*Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 535; 1872. — *Association française pour l'avancement des Sciences*, p. 414; 1872).

Les hydrates des acides gras monobasiques sont regardés, dans ce Mémoire, comme des glycérines peu stables dans lesquelles trois groupes oxhydriles sont fixés à un même atome de carbone. On rend ainsi compte de la densité de vapeur des acides gras, prise à basse température, de la nature des sels acides, comme le diacétate de potassium, etc.

M. L. Henry a récemment invoqué l'existence de ces glycérines pour expliquer l'éthérification des acides par l'intermédiaire de l'acide chlorhydrique.

79. Sur les métapyrazolones de M. Pinner (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 739; 1889).

M. Pinner avait décrit sous ce nom des corps qu'il regardait comme remplissant une fonction nouvelle. Je fais voir que les prétendues métapyrazolones ne sont que des uréides, analogues à l'hydantoïne.

PUBLICATIONS ET OUVRAGES DIVERS.

80. Équivalents, atomes et molécules (Thèse de concours pour l'agrégation à la Faculté de Médecine; 1866).

Ce travail est un court exposé des doctrines qui ont servi à établir les nombres proportionnels des corps simples et des corps composés.

Il se divise en trois chapitres. Le premier est consacré à la théorie des équivalents. Le second définit l'atome et la molécule, et fait connaître d'après quelles lois et quelles hypothèses sont établis les poids atomiques et les poids moléculaires; les densités de vapeur dites anomales, la loi des chaleurs spécifiques y sont longuement discutées. Dans un dernier paragraphe se trouve indiquée brièvement la doctrine alors naissante de l'atomicité, ainsi que la notion des volumes moléculaires et des volumes atomiques.

Le dernier chapitre comprend le développement historique des notions d'équivalent, d'atome et de molécule; il se termine par ces conclusions :

« Les poids atomiques actuels qui indiquent plus de rapports, qui rappellent plus d'analogies que les équivalents, leur sont donc préférables.

» Après tout, ils ne sont pas aussi nouveaux qu'on paraît le croire; ils datent de Berzélius, et ne sont que ceux proposés par ce chimiste et modifiés en partie, pour les mettre d'accord avec les lois découvertes dans la suite. Supprimez, en effet, du système de Berzélius, l'idée des atomes doubles, prenez la moitié du poids qu'il attribuait au potassium, au sodium, au lithium, au bore et à l'argent, et vous aurez les poids atomiques actuels....

» Pour qu'un autre système de poids atomiques remplace celui que nous adoptons, il faut que de nouvelles lois, de nouveaux rapports soient découverts; de plus, cet autre système ne devra masquer aucune

des analogies qui ressortent des poids atomiques actuels. Jusque-là ceux-ci doivent être généralement employés, car ils sont l'expression des plus récentes conquêtes de la Chimie. »

81. Chimie inorganique élémentaire (*Leçons professées à la Faculté de Médecine*, 1 vol. in-18, 5e édit.; 1888). — **82. Chimie organique élémentaire** (1 vol. in-18, 5e édit.; 1889).

Ces deux petits volumes, dont la sixième édition est sous presse, ont été adoptés non seulement par les élèves des Facultés de médecine et de l'École vétérinaire, mais encore ils ont été désignés par le Ministère de l'Instruction publique de Belgique pour l'enseignement secondaire.

83. Théories et notations chimiques (1 vol. in-8; 1884).

Ce petit ouvrage renferme l'exposé des théories chimiques. On y compare la notation en équivalents et la notation en poids atomiques, et on y présente les diverses notations employées par les chimistes : Berzélius, Dumas, Gerhardt, etc.

En terminant l'exposé de la théorie atomique et surtout de la doctrine de la valence des atomes, j'indique jusqu'à quel point cette doctrine est l'expression des faits et quel me paraît être son avenir, et je conclus ainsi :

« Habitué à diriger nos recherches par la doctrine de l'atomicité, nous en connaissons mieux que nos adversaires les défauts et l'insuffisance. Chaque jour, il se découvre des faits qu'elle peut encore expliquer, et qu'elle a été impuissante à prévoir. Peut-être au moment où elle brille du plus vif éclat, est-elle sur le point, non de disparaître, mais de se transformer. Elle ne disparaîtra pas tout entière, elle renferme des vérités indiscutables, elle se complétera. Ainsi la théorie des types de Gerhardt n'est pas morte; elle est contenue dans la théorie de la valence des atomes dont elle est une première ébauche, et celle-ci, elle-même, servira à édifier la théorie qui lui succèdera. J'appelle de tous mes vœux l'homme de génie, le Lavoisier ou le Gerhardt auquel nous devrons cette transformation qui rajeunira notre science, en lui ouvrant de nouveaux horizons, et, de même, les théories se suc-

céderont d'âge en âge, renfermant à chaque éclosion nouvelle une plus grande part de vérité, et tendant, par une marche régulière, vers cette vérité absolue qu'elles ne sauraient jamais atteindre. »

Les prévisions que je formais alors sont en train de se réaliser; à nos formules dans le plan succèdent les formules dans l'espace, constituant la Stéréochimie dont la création est due aux belles conceptions de M. Le Bel et à celles de M. Van t'Hoff.

84 **Notice biographique sur St. Cloëz** (*Bull. de la Soc. chimique*, t. XLII, p. 146; 1884).

85. **Notice biographique sur Wurtz** (*Journal* la République française; 1883).

Les autres articles donnés à divers recueils ont surtout trait à l'histoire de la Chimie.

86. **Les éléments et les corps simples** (*Revue scientifique*, 1874).

87. **Histoire de l'acide citrique** (*Revue scientifique*, 1880).

88. **Synthèse des composés organiques azotés** (*Journal d'Anatomie et de Physiologie de Robin*, 1880).

89. **Histoire des alcaloïdes de l'opium** (*Revue scientifique*, 1881).

90. **Un Livre de recettes du XVIe siècle** (*Revue scientifique*, 1883).

91. **La fondation des Annales de Chimie** (*Revue scientifique*, 1888).

92. **La théorie atomique** (*Revue scientifique*, 1882).

J'ai, en outre, donné dans la *Revue scientifique* plusieurs Notes ayant trait à l'Histoire des sciences : *Sur la Chimie* de Rouelle, rédigée par Diderot, sur Jean Rey, sur Lavoisier, etc., ainsi que des articles de critique non signés, sur des Livres ou des Thèses de Chimie (sur le *Livre des fermentations* de M. Schützenberger, sur le *Traité de Chimie* de M. Cahours, etc.

93. **Les derniers moments de l'ancienne Académie des Sciences** (Journal *le Temps* du 4 septembre 1886).

94. **La mort de Lavoisier et le procès des fermiers-généraux** (*Revue des Deux-Mondes* du 15 février 1887).

95. **La jeunesse de Lavoisier** (*Revue des Deux-Mondes* du 15 décembre 1887).

Ces trois derniers articles sont des fragments d'une étude sur la vie et l'œuvre de Lavoisier.

96. Lavoisier (1743-1794), d'après sa correspondance, ses manuscrits, ses papiers de famille et d'autres documents inédits. 1 vol. grand in-8°. Paris, 1888.

Cet ouvrage est une biographie complète de Lavoisier, rédigée d'après les nombreux documents inédits que renferment les archives particulières de son héritier, M. de Chazelles, et les archives publiques. Les biographes de Lavoisier qui m'ont suivi n'ont fait que puiser dans cet ouvrage, sans y rien ajouter.

97. Collaboration au *Dictionnaire de Chimie* de Wurtz.

J'ai fourni un grand nombre d'articles, formant environ la huitième partie de cette publication, et dont plusieurs, par leur étendue et leur ensemble, forment de véritables monographies. Tels sont les suivants :

Aldéhydes;
Acide acétique;
Benzine, benzoïne et dérivés;
Éthylamines;
Glycérine, glycérides et glycide;
Acide formique;
Mannite;
Méthylique (série);
Naphtaline et dérivés;
Acides oxybenzoïques;
Phénol, éthers phényliques;
Phényle, etc.;
Salicylique (série);
Urée, urées composées;
Acide urique et dérivés.

TITRES.

1861. Pharmacien de l'École de Paris.

1865. Docteur en Médecine.

1866. Nommé au concours Agrégé de Chimie de la Faculté de Médecine de Paris.

1869, 1871 et 1873. Chargé du Cours complémentaire de Chimie à la Faculté de Médecine.

1870. Lauréat de l'Académie des Sciences (une portion du prix Jecker).

1874. Membre de la Société de Biologie.

1875. Lauréat de l'Académie des Sciences (prix Jecker).

1875. Nommé Docteur *in honoris causâ* de l'Université de Leyde, lors de la célébration du troisième centenaire de la fondation de cette Université.

1876. Répétiteur de Chimie à l'École Polytechnique.

1876. Nommé au concours Professeur de Chimie générale à l'Institut national agronomique.

1876. Lauréat de l'Académie des Sciences de Belgique.

1877. Docteur ès Sciences.

1881. Président de la Société chimique.

1881. Professeur de Chimie à l'École Polytechnique.

1883. Membre du Comité consultatif d'hygiène publique de France.

1890. Président de la Société chimique.

Placé sur la liste des candidats à l'Académie des Sciences depuis 1877, lors de la nomination de M. Debray.

17185 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.